

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPI, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

- 1 Untranslatable words are replaced with asterisks (***)�.
- 2 Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 22:11:09 JST 06/05/2009

Dictionary: Last updated 05/21/2009 / Priority:

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]

[Claim 1]

An oxygen absorbent comprising:

An organic compound whose molecular weight it has alicyclic structure including an unsaturated bond, and is 3000 or less.

An oxygen absorption catalyst.

[Claim 2]

The oxygen absorbent according to claim 1 in which said organic compound is an annular trimer of 1 and 3-conjugate diene compound.

[Claim 3]

The oxygen absorbent according to claim 2 in which said annular trimer is an annular trimer of the 2-methyl 1 and 3-butadiene.

[Claim 4]

The oxygen absorbent according to claim 1 in which said organic compound contains a hetero atom.

[Claim 5]

The oxygen absorbent according to claim 4 in which said organic compound is at least one compound chosen from ASETARU, ester, and an alkoxy silane derivative.

[Claim 6]

An oxygen absorbent given in any 1 paragraph of Claims 1-5 by which a methylene machine which adjoins said unsaturated bond in said alicyclic structure is not replaced.

[Claim 7]

The oxygen absorbent according to any one of claims 1 to 6 which is at least one chosen from a group which said oxygen absorption catalyst becomes from transition metal salt, a radical generating agent, and a photocatalyst.

[Claim 8]

Resin, and an organic compound and an oxygen absorption catalyst which were distributed by said resin are included,

An oxygen absorbency constituent whose molecular weight said organic compound has alicyclic structure

including an unsaturated bond, and is 3000 or less.

[Claim 9]

The oxygen absorbency constituent according to claim 8 in which said resin contains an ethylene vinyl alcohol copolymer.

[Claim 10]

The oxygen absorbency constituent according to claim 8 or 9 in which said organic compound is an annular trimer of 1 and 3-conjugate diene compound.

[Claim 11]

The oxygen absorbency constituent according to claim 10 in which said annular trimer is an annular trimer of the 2-methyl 1 and 3-butadiene.

[Claim 12]

The oxygen absorbency constituent according to claim 8 or 9 in which said organic compound contains a hetero atom.

[Claim 13]

The oxygen absorbency constituent according to claim 12 in which said organic compound is ASETARU, ester, or an alkoxy silane derivative.

[Claim 14]

An oxygen absorbency constituent given in any 1 paragraph of Claims 8-13 by which a methylene machine which adjoins said unsaturated bond in said alicyclic structure is not replaced.

[Claim 15]

A packaging medium containing a portion which consists of an oxygen absorbency constituent indicated in any 1 paragraph of Claims 8-14.

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to the oxygen absorbency constituent and packaging medium which used an oxygen absorbent and it.

[Background of the Invention]

[0002]

In order for degradation by oxygen to save a large article stably like foodstuffs, saving under environment with little oxygen is important. In order to enable such preservation, various oxygen absorbents are proposed from the former. As such an oxygen absorbent, the oxygen absorbent using an organic matter including a carbon-carbon double bond is indicated (for example, refer to patent documents 1-4).

[Patent documents 1] JP,H5-115776,A

[Patent documents 2] JP,H9-241635,A

[Patent documents 3] JP,2000-462,A

[Patent documents 4] JP,2000-5596,A

[Description of the Invention]

[Problem to be solved by the invention]

[0003]

However, in the oxygen absorbent proposed from the former, the polymer was mainly used as an unsaturated compound, and when applying to a resin composition, the technical problem that dispersibility was low occurred. In the oxygen absorbent proposed from the former, the technical problem that it was easy to generate a bad smell with absorption of oxygen occurred.

[0004]

In view of such a situation, it is easy to distribute resin and generating of the bad smell accompanying absorption of oxygen makes this invention one thing of the purpose for which few oxygen absorbents and the oxygen absorbency constituent using it are provided.

[Means for solving problem]

[0005]

In order to attain the above-mentioned purpose, the oxygen absorbent of this invention is provided with the following.

The organic compound whose molecular weight it has alicyclic structure including an unsaturated bond, and is 3000 or less.

Oxygen absorption catalyst.

[0006]

In the oxygen absorbent of above-mentioned this invention, said organic compound may be an annular trimer of 1 and 3-conjugate diene compound. In this case, said annular trimer may be an annular trimer of the 2-methyl 1 and 3-butadiene.

[0007]

In the oxygen absorbent of above-mentioned this invention, said organic compound may also contain a hetero atom. In this case, said organic compound may be at least one compound chosen from ASETARU, ester, and an alkoxy silane derivative.

[0008]

In the oxygen absorbent of above-mentioned this invention, the methylene machine which adjoins said unsaturated bond in said alicyclic structure may not be replaced.

[0009]

In the oxygen absorbent of above-mentioned this invention, said oxygen absorption catalyst may be at least one chosen from the group which consists of transition metal salt, a radical generating agent, and a photocatalyst.

[0010]

The oxygen absorbency constituent of this invention contains resin, and the organic compound and oxygen absorption catalyst which were distributed by said resin, said organic compound has alicyclic structure including an unsaturated bond, and a molecular weight is 3000 or less.

[0011]

In the oxygen absorbency constituent of above-mentioned this invention, said resin may also contain an ethylene vinyl alcohol copolymer.

[0012]

In the oxygen absorbency constituent of above-mentioned this invention, said organic compound may be an annular trimer of 1 and 3-conjugate diene compound.

[0013]

In the oxygen absorbency constituent of above-mentioned this invention, said annular trimer may be an annular trimer of the 2-methyl 1 and 3-butadiene.

[0014]

In the oxygen absorbency constituent of above-mentioned this invention, said organic compound may also contain a hetero atom. In this case, said organic compound may be at least one compound chosen from ASETARU, ester, and an alkoxy silane derivative.

[0015]

In the oxygen absorbency constituent of above-mentioned this invention, the methylene machine which adjoins said unsaturated bond in said alicyclic structure may not be replaced.

[0016]

The packaging medium of this invention contains the portion which consists of an oxygen absorbency constituent of above-mentioned this invention.

[Effect of the Invention]

[0017]

Since the oxygen absorbent of this invention has the small molecular weight of an organic compound, it is easy to distribute resin etc. Since the portion of the unsaturated bond which oxidizes forms annular structure, also when the oxygen absorbent of this invention oxidizes, it cannot emit the compound of low-molecular quantity easily. For this reason, even if the oxygen absorbent of this invention absorbs oxygen, it does not generate a bad smell easily.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0018]

Hereafter, an embodiment of the invention is described. Although the concrete compound is illustrated as a compound which reveals a specific function in the following explanation, this invention is not limited to this. The material illustrated may be used independently, or it may usually be used in combination.

[0019]

(Embodiment 1)

Embodiment 1 explains the oxygen absorbent of this invention. The oxygen absorbent of Embodiment 1 is provided with the following.

It has alicyclic structure including an unsaturated bond (carbon-carbon double bond), and a molecular weight is 3000 or less organic compound (it may be hereafter called an organic compound (A)).

Oxygen absorption catalyst.

Hereafter, the example of an organic compound (A) is explained.

[0020]

It is decided according to the material and the purpose of use with an oxygen absorption catalyst which are comparatively alike, and limitation in particular does not have, and are used that it will be an organic compound (A). In an example in the case of using transition metal salt as an oxygen absorption catalyst, it is good to organic compound (A) 100 weight section also considering the quantity of transition metal salt as a range of a 10^{-4} weight section - five weight sections. When using a radical generating agent and a

photocatalyst as an oxygen absorption catalyst, it is good to organic compound (A) 100 weight section also considering the quantity of an oxygen absorption catalyst as a range of 0.1 weight sections - 100 weight sections.

[0021]

[as a typical example of the unsaturated alicyclic hydrocarbon machine contained in an organic compound (A)] For example, a cyclohexenyl group (cyclohexenyl basis), a cyclohexenylene machine (cyclohexenylene basis), a cyclo octenyl group (cyclooctenyl basis), and a cyclo octenylene machine (cyclooctenylene basis) are mentioned. It is preferred that the methylene machine which adjoins an unsaturated bond in alicyclic structure is not replaced. According to such composition, while high oxygen absorption power is obtained, generating of the low-molecular compound by oxidization of an organic compound can be controlled.

[0022]

An organic compound (A) may be a monocycle system compound including one annular structure, and may be a polycyclic compound including two or more annular structures called 2 ring-system hydrocarbon and 3 ring-system hydrocarbon. The ranges of the number of the carbon which constitutes annular structure are 5-12, for example. . [a part of hydrogen combined with the carbon which constitutes annular structure] It may be replaced by substituents, such as halogen, the alkyl group which may have a substituent, the aryl group which may have a substituent, an alkyl aryl machine which may have a substituent, an alkoxy group, a carboxyl group, an acyl group, and a cyano group. Annular structure can choose the number of the carbon-carbon double bonds included in annular structure in the range used as an aromatic ring. For example, in the case of a five-membered ring or six membered-rings, one piece or two carbon-carbon double bonds are included. An organic compound (A) may also contain an alicyclic saturated hydrocarbon machine and aromatic hydrocarbon machine, as long as it has alicyclic structure including an unsaturated bond.

[0023]

An organic compound (A) may be an annular polymer (it may be hereafter called a compound (A1)) of diene compounds, such as 1 and 3-conjugate diene compound. The molecular weight of a compound (A1) is usually 3000 (500 or less [for example,]) or less. As a 1 and 3-conjugate diene compound, butadiene, isoprene (the 2-methyl 1, 3-butadiene), and chloroprene (the 2-chloro 1, 3 butadiene) can be mentioned, for example. As a polymer, a trimer, a tetramer, a pentamer, etc. are mentioned, for example. More specifically, the trimer of isoprene, a tetramer, a pentamer, etc. can be used as a compound (A1). Also in these, since composition is easy, it is preferred to use the trimer of isoprene.

[0024]

An organic compound (A) may also contain a hetero atom. When an organic compound (A) contains a hetero atom, it becomes that it is easy to make polymers, such as an ethylene vinyl alcohol copolymer, distribute an organic compound (A). Although at least one chosen from ASETARU, ester, and an alkoxysilane derivative is mentioned as an organic compound which contains an oxygen atom as a hetero atom, for example, It may not be limited to this but they may be alcohol, ether, EPO KISHIDO, aldehyde, ketone, carboxylic acid, and phosphoric acid. As an organic compound which contains a sulfur atom as a hetero atom, CHIOASE tar, CHIOESUTERU, CHIOETERU, thiocarboxylic acid, etc. are mentioned, for example. As an organic compound which contains a nitrogen atom as a hetero atom, amine, amide, imide,

amino acid, etc. are mentioned, for example. Three examples of the organic compound (A) containing an oxygen atom are explained below. An oxygen atom is contained in the basis combined with unsaturated alicyclic structure in the following examples.

[0025]

In the 1st example, an organic compound (A) is a compound (it may be hereafter called a compound (A2)) containing ASETARU, i.e., ASETARU structure. The molecular weight of a compound (A2) is usually 3000 (500 or less [for example,]) or less. When a compound (A2) includes cyclic acetal structure, and distributing to resin, the effect that the heat stability of a compound (A2) improves can be expected.

[0026]

The structure included in the formula (2) or formula (3) explained in the work example as a cyclic acetal structure, for example and the basis by which the substituent was added to these are mentioned. As a substituent, a hydroxyl machine and an alkyl group are mentioned, for example. While the BURIDO out from resin is controlled since it is hard to volatilize when it has a hydroxyl machine as a substituent, compatibility with polar resin improves. When it has an alkyl group as a substituent, compatibility with nonpolar resin improves. The basis including cyclic acetal structure is combined with alicyclic hydrocarbon including an unsaturated bond.

[0027]

The 2nd example of the organic compound (A) containing an oxygen atom is a compound (it may be hereafter called a compound (A3)) containing ester, i.e., ester structure. The molecular weight of a compound (A3) is usually 3000 (1500 or less [for example,]) or less. A compound (A3) is provided with the following.

Unsaturated alicyclic hydrocarbon.

Ester structure.

For example, oligomer of the ester containing an unsaturated alicyclic hydrocarbon machine is mentioned as a compound (A3).

[0028]

The 3rd example of the organic compound (A) containing an oxygen atom is an alkoxy silane derivative (it may be hereafter called a compound (A4)), i.e., the compound containing an alkoxy silyl group. The molecular weight of a compound (A4) is usually 3000 (500 or less [for example,]) or less. As an alkoxy silyl group, a triethoxy silyl machine and a trimethoxysilyl machine are mentioned, for example. Although there is no limitation in particular in the portion besides alicyclic structure including an unsaturated bond and alkoxy silyl Motomochi, For example, atom groups, such as halogen, the alkyl group which may have a substituent, the aryl group which may have a substituent, an alkyl aryl machine which may have a substituent, an alkoxy group, a carboxyl group, an acyl group, and a cyano group, may also be included.

[0029]

An oxygen absorption catalyst is an additive agent for promoting oxygen absorption. With an oxygen absorption catalyst, oxidization of an organic compound (A) is promoted and, as a result, oxygen in atmosphere is consumed. At least one chosen from the group which consists of an oxidation catalyst (for example, transition metal salt), a radical generating agent, and a photocatalyst, for example can be used for an oxygen absorption catalyst.

[0030]

Transition metal salt can be used for an oxidation catalyst. As a transition metal which constitutes salt, iron, nickel, copper, manganese, cobalt, rhodium, titanium, chromium, vanadium, and RUTENIUMU are mentioned, for example. Also in these, iron, nickel, copper, manganese, and cobalt are preferred.

[0031]

As an anion which constitutes transition metal salt, organic acid or the anion of chloride origin is mentioned, for example. As organic acid, KISAN acid, neo decanoic acid, linoleic acid, Thor acid, oleic acid, resin acid, capric acid, and naphthenic acid are mentioned to acetic acid, stearic acid, dimethylidithiocarbamic acid, pulmitic acid, and 2-ethyl, for example. As typical transition metal salt, KISAN acid cobalt, neo decanoic acid cobalt, cobalt naphthenate, and stearic acid cobalt are mentioned to 2-ethyl, for example. in addition -- as transition metal salt -- Io -- NOMA (ionomer) may be used.

[0032]

As a radical generating agent, for example N-hydroxysuccinic acid imide, N-hydroxy maleic acid imide, N, and N'-dihydroxy cyclohexane tetracarboxylic acid diimide, N-hydroxy phthalic acid imide, N-hydroxy tetrachlorophthalic acid imide, N-hydroxy tetrabromo phthalic acid imide, N-hydroxy hexahydrophthalic acid imide, 3-sulfo ****- N-hydroxy phthalic acid imide, 3-methoxy carbonyl N-hydroxy phthalic acid imide, 3-methyl N-hydroxy phthalic acid imide, 3-hydroxy N-hydroxy phthalic acid imide, 4-nitroglycerine N-hydroxy phthalic acid imide, 4-chloro N-hydroxy phthalic acid imide, 4-methoxy N-hydroxy phthalic acid imide, 4-dimethylamino N-hydroxy phthalic acid imide, 4-Calvo ****- N-hydroxy hexahydrophthalic acid imide, 4-methyl N-hydroxy hexahydrophthalic acid imide, Although N-hydroxy beef fat acid imide, N-hydroxy himic acid imide, N-hydroxy trimellitic acid imide, N, and N-dihydroxy pyromellitic acid diimide etc. are mentioned, N-hydroxysuccinic acid imide, N-hydroxy maleic acid imide, N-hydroxy hexahydrophthalic acid imide, N and N'-dihydroxy cyclohexane tetracarboxylic acid diimide, N-hydroxy phthalic acid imide, N-hydroxy tetrabromo phthalic acid imide, and especially N-hydroxy tetrachlorophthalic acid imide are preferred.

[0033]

As a photocatalyst, a titanium dioxide, tungstic oxide, a zinc oxide, cerium oxide, titanic acid strontium, and potassium niobate are mentioned, for example. These are usually used with a powdered form. Also in these, a photocatalyst function is high and is accepted also as a food additive, and since it is safe and inexpensive, a titanium dioxide is preferred. As for a titanium dioxide, it is preferred that it is an ANATAZE type, and it is preferred that 30weight % or more (preferably 50 weight % or more) of titanium dioxide powder is an ANATAZE type titanium dioxide. A high photocatalyst operation is obtained by using an ANATAZE type titanium dioxide.

[0034]

It is mixable with a form with various organic compounds (A) and oxygen absorption catalysts. The mixed form is not limited as long as oxygen absorption power is demonstrated. For example, a solvent may be removed after making a solvent dissolve or distribute both. In order that using with solution, without removing a solvent may also be possible and its dispersibility may improve in this case, oxygen absorption power may improve. After both apply or impregnate a carrier with the fluid dissolved or distributed, the solvent in a fluid may be removed. As a carrier, a porous carrier can be used, for example and silica gel, activated carbon, zeolite, etc. can specifically be used. Both may be distributed in a polymer.

[0035]

(Embodiment 2)

Embodiment 2 explains the oxygen absorbency constituent of this invention. The oxygen absorbency constituent of Embodiment 2 contains the organic compound and oxygen absorption catalyst which were distributed by resin and resin. The organic compound and an oxygen absorption catalyst can be attained with the organic compound (A) explained by Embodiment 1, and an oxygen absorption catalyst can be used for them. That is, the constituent of Embodiment 2 contains the oxygen absorbent explained by Embodiment 1.

[0036]

The quantity in particular of the organic compound (A) contained in the constituent of Embodiment 2 and an oxygen absorption catalyst does not have limitation, and is adjusted according to the material and the purpose to be used. It is [as opposed to / with the constituent of an example / resin 100 weight section] good also considering the quantity of an organic compound (A) as a range of one weight section - 30 weight sections. When using transition metal salt as an oxygen absorption catalyst, it is good to organic compound (A) 100 weight section also considering the quantity of transition metal salt as a range of a 10^{-4} weight section - five weight sections. When using a radical generating agent and a photocatalyst as an oxygen absorption catalyst, it is good to organic compound (A) 100 weight section also considering the quantity of an oxygen absorption catalyst as a range of 0.1 weight sections - 100 weight sections.

[0037]

Resin is chosen according to the use of a constituent. As typical resin, synthetic resins, such as polyvinyl alcohol system resin, polyamide system resin, and polyacrylonitrile system resin, are mentioned, for example. Since these resin has high oxygen barrier property, a constituent suitable for the packaging material of the article in which degradation by oxygen poses a problem is obtained.

[0038]

As resin other than the above, polyethylene, polypropylene, poly 4-methyl 1-pentene, and polyolefin called poly 1-BUTEN may be used, for example. An ethylene propylene copolymer, a polyvinylidene chloride, polyvinyl chloride, polystyrene, polycarbonate, and poly acrylate may be used. Polyester, such as polyethylene terephthalate, poly butylene terephthalate, and polyethylenenaphthalate, may be used. The copolymer of ethylene or propylene, and other monomers may be used. As other monomers, for example 1-BUTEN, iso BUTEN, 4-methyl 1-pentene, 1-HEKISEN, alpha-OREFIN called 1-OKUTEN; Itaconic acid, Methacrylic acid, acrylic acid, unsaturated carboxylic acid called a maleic anhydride, The salt, its portion or perfect ester, its nitril, its amide, The anhydride; Formic acid vinyl, acetic acid vinyl, vinyl propionate, vinyl butyrate, Vinyl octanoate, vinyl dodecanoate, vinyl stearate, carboxylic acid vinyl ester; called vinyl arak DONETO -- vinylsilane system compound [, such as vinyltrimetoxysilane,]; -- unsaturated sulfonic acid or its salt; -- ARUKIRUCHI all; -- vinyl pyrrolidone can be mentioned.

[0039]

Polyvinyl alcohol system resin is obtained by saponifying the independent polymer of vinyl ester, or the copolymer (it is a copolymer of vinyl ester and ethylene especially) of vinyl ester and other monomers using an alkali catalyst etc. As vinyl ester, although acetic acid vinyl is mentioned, for example, other fatty acid vinyl ester (vinyl propionate, vinyl pivalate, etc.) may be used.

[0040]

The degree of saponification of the vinyl ester component of polyvinyl alcohol system resin is more than 90 mol % preferably, for example, is more than 95 mol %. By making the degree of saponification more than

90 mol %, the fall of the GASUBARIA nature under high humidity can be controlled. Two or more kinds of polyvinyl alcohol system resin in which the degrees of saponification differ may be used. It can ask for the degree of saponification of polyvinyl alcohol system resin by a nuclear magnetic resonance (NMR) method.

[0041]

the suitable melt flow rate (MFR) (based on JIS K7210 under 210 ** and 2160g load) of polyvinyl alcohol system resin -- 0.1-100g/10 minutes -- more -- suitable -- 0.5-50g-- they are 1-30g/10 minutes still more suitably for 10 minutes. When a melt flow rate separates from 0.1g-100g/the range for 10 minutes, processability when performing melting fabrication worsens in many cases.

[0042]

Also in polyvinyl alcohol system resin, melting fabrication is possible for an ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH), and the GASUBARIA nature under high humidity has the feature of being good. The rate of the ethylene unit occupied per structure of EVOH is 5-60-mol% (preferably 10-55-mol %) of the range, for example. By making the rate of an ethylene unit more than 5 mol %, the fall of the GASUBARIA nature under high humidity can be controlled. High GASUBARIA nature is obtained by making the rate of an ethylene unit less than 60 mol %. It can ask for the rate of an ethylene unit by a nuclear magnetic resonance (NMR) method. The mixture of two or more kinds of EVOH(s) from which the rate of an ethylene unit differs may be used.

[0043]

As long as the effect of this invention is acquired, EVOH may also contain a little other monomers as a copolymer component. As an example of such a monomer, for example Propylene, 1-BUTEN, alpha-OREFIN, such as iso BUTEN, 4-methyl 1-pentene, 1-HEKISEN, and 1-OKUTEN; Itaconic acid, Unsaturated carboxylic acid, such as methacrylic acid, acrylic acid, and a maleic anhydride, and the derivative of those; Vinyltrimetoxysilane, Vinylsilane system compound; unsaturated sulfonic acid or all [its / salt; ARUKIRUCHI], such as vinyltriethoxysilane, vinyl bird (beta-methoxy ethoxy) Silang, and gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane; vinyl pyrrolidone is mentioned. When EVOH contains 0.0002-0.2 mol of vinylsilane compound % as a copolymer component and it fabricates by co-extrusion molding or coinjection molding, manufacture of a homogeneous molded product becomes easy. As a vinylsilane system compound, vinyltrimetoxysilane and vinyltriethoxysilane are used suitably.

[0044]

A boron compound may be added to EVOH. By this, when fabricating by co-extrusion molding or coinjection molding, manufacture of a homogeneous molded product becomes easy. As a boron compound, boric acid (for example, orthoboric acid), the ester of boric acid, borate salt, and boron hydride are mentioned, for example. Alkali metal salt (for example, acetic acid sodium, potassium acetate, sodium phosphate) may be added to EVOH. Layer indirect arrival nature and compatibility may be able to be improved by this. A phosphoric acid compound (for example, phosphoric acid 2 hydrogen sodium, potassium dihydrogen phosphate, hydrogen-phosphate disodium, dipotassium hydrogen phosphate) may be added to EVOH. The heat stability of EVOH may be able to be improved by this. EVOH by which additive agents, such as a boron compound, alkali metal salt, and phosphorus compounds, were added can be manufactured by a publicly known method.

[0045]

The kind in particular of polyamide system resin is not limited, but For example, PORIKA pro amide (nylon 6), The poly UNDE can amide (Nylon 11), poly lauryl lactam (Nylon 12), Fatty series polyamide independent polymers, such as polyhexamethylene adipamide (nylon 6 and 6) and polyhexamethylene SEBAKAMIDO (nylon 6 and 12); Caprolactam / RAURO lactam copolymer (nylon 6/12), Caprolactam / amino undecanoic acid copolymer (nylon 6/11), Caprolactam / omega-amino nonanoic acid copolymer (nylon 6/9), Caprolactam / hexamethylene adipamide copolymer (the nylon 6/6, 6), Fatty series polyamide copolymers, such as caprolactam / hexamethylene adipamide / hexamethylene SEBAKAMIDO copolymer (the nylon 6/6, 6/6, 10); Polymetaxylylene adipamide (MX-nylon), Aromatic polyamide, such as hexamethylene terephthalamide / hexamethyleneisophthalamide copolymer (nylon 6T/6I), is mentioned. These polyamide resin can also be used independently, respectively, and two or more sorts can be mixed and it can also be used. Also in these, PORIKA pro amide (nylon 6) and polyhexamethylene adipamide (nylon 6 and 6) are preferred.

[0046]

As polyacrylonitrile system resin, the independent polymer of acrylonitrile and the copolymer of monomers, such as acrylic ester, and acrylonitrile are mentioned.

[0047]

As long as the effect of this invention is acquired, the constituent of Embodiment 2 An antioxidant, At least one of the additive agents, such as a plasticizer, heat stabilizer (melting stabilizer), a photoinitiator, a deodorant, an ultraviolet ray absorbent, a spray for preventing static electricity, lubricant, colorant, a filler, a bulking agent, paints, dye, processing aid, fire retardant, an antifogger, and a drier, may also be included.

[0048]

As heat stabilizer (melting stabilizer), one sort of a hydrotalcite compound and metal salt (for example, calcium stearate and stearic acid magnesium) of high-class aliphatic carboxylic acid or two sorts or more can be used, for example. By using these compounds, generating of gel or a fish eye can be prevented at the time of manufacture of a constituent.

[0049]

When the oxygen absorbent of this invention is used, generating of the bad smell accompanying oxygen absorption is reduced sharply. However, when especially a bad smell uses a constituent as a packaging material of the article which poses a problem, in order to control generating of a bad smell further, the constituent of this invention may also contain a deodorant.

[0050]

As a deodorant, a zinc compound, an aluminium compound, a silicon compound, an iron (II) compound, and organic acid are mentioned, for example.

[0051]

The constituent of this invention can be formed by mixing ingredients, such as an oxygen absorbent (namely, an organic compound (A) and an oxygen absorption catalyst), resin, and an additive agent. In particular the method and a mixed order that mix each ingredient are not limited. For example, all ingredients may be mixed simultaneously. It may mix with resin, after mixing an organic compound (A), an oxygen absorption catalyst, and an additive agent. It may mix with an oxygen absorption catalyst and resin, after mixing an organic compound (A) and an additive agent. It may mix with an organic compound (A) and an additive agent, after mixing an oxygen absorption catalyst and resin. It may mix with an oxygen

absorption catalyst, after mixing an organic compound (A), resin, and an additive agent. It may mix with an organic compound (A) and resin, after mixing an oxygen absorption catalyst and an additive agent. The mixture which mixed and obtained an organic compound (A), resin, and an additive agent, and the mixture which mixed and obtained an oxygen absorption catalyst and resin may be mixed.

[0052]

As the mixed concrete method, each ingredient is dissolved in a solvent, two or more solution is produced, for example, and the method of evaporating a solvent after mixing these solution, and the method of adding and kneading other ingredients to the resin which carried out melting are mentioned.

[0053]

Kneading can be performed using a ribbon blender, a high-speed mixer, KONIDA, a mixing roll, an extrusion machine, or an intensive mixer, for example.

[0054]

The constituent of this invention can be fabricated in various forms, for example, a film, a sheet, a container, etc. These molded products can be used as a packaging medium or a deoxidizer. It may fabricate, once it makes the constituent of this invention into a pellet, and the dry blend of each ingredient of a constituent may be carried out, and it may be fabricated directly.

[0055]

(Embodiment 3)

Embodiment 3 explains the packaging medium of this invention. The packaging medium of this invention contains the layer which consists of an oxygen absorbency constituent explained by Embodiment 2. This packaging medium can be formed by processing the constituent of Embodiment 2 into various shape.

[0056]

The constituent of Embodiment 2 may be fabricated in shape, such as a film, a sheet, and a pipe, by a melting extrusion-molding method, for example. It may fabricate in container shape by injection molding process. It may fabricate in hollow containers, such as a bottle, with a hollow molding method. As hollow fabrication, extrusion hollow fabrication and injection hollow fabrication are applicable, for example.

[0057]

Although the packaging medium of Embodiment 3 may comprise only a layer (it may be hereafter called a layer (A)) which consists of a constituent of Embodiment 2, it may be a layered product with the layer (it may be hereafter called a layer (B)) which consists of other materials. By considering it as a layered product, the characteristics, such as a mechanical property, steam barrier property, and oxygen barrier property, can be raised further. The material and the number of layers (B) are chosen according to the characteristic needed for a packaging medium.

[0058]

The structure of a layered product does not have limitation in particular. Between layers (A) (B), the adhesive resin layer (it may be hereafter called a layer (C)) for pasting both up may be arranged. The composition of a layered product, for example The layer (A) / layer (B) / layer (B) / layer (A) / layer (B), (A) / (C) / layer / layer [layer] (B) / layer (B) / layer (C) / layer (A) / layer (C) – (B) / [/layer (B) / layer] layer (A) / layer (B) / layer (A) / layer (B), and (B) / [layer / (B)/layer / (C)/layer / (A)/layer / (C)/layer] layer (C) / layer (A) / layer (C) / layer (B) are mentioned. When a layered product contains two or more layers (B), they may be the same or may differ. The thickness in particular of each layer of a layered product is not limited. By

making the rate of the thickness of the layer (A) to the thickness of the whole layered product into 2 to 20% of range, it may become advantageous in respect of fabrication nature and cost.

[0059]

A layer (B) can be formed with thermoplastics or metal, for example. As a metal used for a layer (B), steel, aluminum, etc. are mentioned, for example. Although the thermoplastics in particular used for a layer (B) is not limited, the resin illustrated about the layer (A) can be used, for example. For example, polyethylene, polypropylene, poly 4-methyl 1-pentene, and polyolefin called poly 1-BUTEN may be used. An ethylene propylene copolymer, a polyvinylidene chloride, polyvinyl chloride, polystyrene, polyacrylonitrile, polycarbonate, poly acrylate, and an ethylene vinyl alcohol copolymer may be used. Polyester, such as polyethylene terephthalate, poly butylene terephthalate, and polyethylenenaphthalate, may be used.

Polyamide, such as PORIKA pro amide, polyhexamethylene adipamide, and polymetaxylylene adipamide, may be used. The copolymer of ethylene or propylene, and other monomers may be used. As other monomers, for example 1-BUTEN, iso BUTEN, 4-methyl 1-pentene, 1-HEKISEN, alpha-OREFIN called 1-OKUTEN; Itaconic acid, Methacrylic acid, acrylic acid, unsaturated carboxylic acid called a maleic anhydride, The salt, its portion or perfect ester, its nitril, its amide, The anhydride; Formic acid vinyl, acetic acid vinyl, vinyl propionate, vinyl butyrate, Vinyl octanoate, vinyl dodecanoate, vinyl stearate, carboxylic acid vinyl ester; called vinyl arak DONETO -- vinylsilane system compound [, such as vinyltrimetoxysilane,]; -- unsaturated sulfonic acid or its salt; -- ARUKIRUCHI all; -- vinyl pyrrolidone can be mentioned.

[0060]

A layer (A) and a layer (B) may be unextended things, and may be extended or rolled by one axis or two axes.

[0061]

The adhesive resin used for a layer (C) will not be limited especially if between each layers can be pasted up. For example, the thing (carboxylic acid denaturation polyolefin resin) which copolymerized or denatured [graft] a polyurethane system and polyester system 1 liquid type or 2 liquid type hardenability adhesives, unsaturated carboxylic acid, or its anhydrides (maleic anhydride etc.) at the olefin system polymer can be used. When a layer (A) and a layer (B) contain polyolefin resin, high adhesiveness can be realized by using carboxylic acid denaturation polyolefin resin. The resin produced as carboxylic acid denaturation polyolefin system resin by carrying out carboxylic acid denaturation of the polymers, such as polyethylene, polypropylene, copolymerization polypropylene, an ethylene-vinyl acetate copolymer, and an ethylene (meta) acrylic ester copolymer, for example is mentioned.

[0062]

A deodorant may be blended with at least one layer of the layers which constitute a layered product. The deodorant illustrated by Embodiment 2 can be used for a deodorant, for example.

[0063]

The manufacturing method in particular of the layered product of Embodiment 3 is not limited, for example, can be formed by a publicly known method. For example, methods, such as the extrusion laminating method, the dry laminating method, the solvent casting method, a coinjection-molding method, and a coextrusion process, are applicable. As a coextrusion process, the co-extrusion laminating method, a co-extrusion sheet forming method, a co-extrusion inflation molding method, and a co-extrusion blow-molding

method are applicable, for example.

[0064]

When the packaging medium of this invention is a container which has multilayer structure, it becomes possible to absorb oxygen in a container promptly by arranging the layer which consists of a constituent of Embodiment 2 in the layer near the inside of a container, for example, an innermost layer.

[0065]

This invention is used also in a multilayer container suitably for the multilayer container whose thickness of all the layers is 300 micrometers or less, or the multilayer container manufactured by an extrusion blow-molding method.

[0066]

The multilayer container whose thickness of all the layers is 300 micrometers or less is a container which consists of a comparatively thin multilayer structure like a multilayer film, and is usually used with forms, such as a pouch. It is flexible and manufacture is also simple, and since it excels in GASUBARIA nature and has a still more continuous oxygen absorption function, it is very useful to packing of the product in which susceptibility deteriorates easily highly to oxygen. High flexible nature is obtained by total layer thickness being 300 micrometers or less. Higher flexible nature is obtained by 250 micrometers or less of thickness of all the layers being especially 200 micrometers or less. When mechanical strength is taken into consideration, as for total layer thickness, it is preferred that it is not less than 10 micrometers, and it is more preferred that it is not less than 20 micrometers.

[0067]

As for at least one surface coat of a multilayer film, in order to seal such a multilayer container, it is preferred that it is a layer which consists of resin which can be heat sealed. As such resin, polyethylene and polyolefin called polypropylene can be mentioned, for example. A multilayer container is obtained by filling up with and heat sealing a content on the multilayer film processed in the shape of a bag.

[0068]

On the other hand, the multilayer container manufactured by an extrusion blow-molding method is usually used with the form of a bottle etc. Productivity is high, and since it excels in GASUBARIA nature and has a still more continuous oxygen absorption function, it is very useful to packing of the product in which susceptibility deteriorates easily highly to oxygen.

[0069]

Generally the range of the thickness of the drum section of a bottle type container is 100-2000 micrometers, and it is chosen according to a use. In this case, thickness of the layer which consists of a constituent of Embodiment 2 can be made into the range of 2-200 micrometers, for example.

[0070]

The packaging media of this invention may be the packing for containers (gasket), and a gasket especially for the cap of a container. In this case, a gasket is formed with the constituent of Embodiment 2.

[0071]

Hereafter, this invention is explained still in detail using a work example.

[Work example 1]

[0072]

In the work example 1, the oxygen absorption power of the annular trimer (it may be hereafter called IP

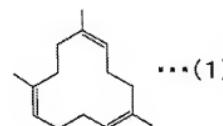
trimer) of the 2-methyl 1 and 3-butadiene was measured.

[0073]

IP trimer was produced by the following methods. First, nickel tetra-carbonyl 2 millimole, tree n-BUCHIRUHI matter 2 millimoles, and the 2-methyl 1 and 3-butadiene 20mL (0.2 mol) were mixed, and it agitated at room temperature. After generating of carbon monoxide stopped, and adding trimethyl aluminum 10 millimole, the 2-methyl 1, and 3-butadiene 50mL (0.5 mol) and sealing a reaction vessel, at 80 **, it was made to react for 12 hours and cooled after that. Ether extraction of the obtained reaction mixture was carried out with chloride acidity, and concentration and distillation were performed after the flush. Thus, IP trimer denoted by a formula (1) was obtained.

[0074]

[Chemical formula 1]



[0075]

Next, the oxygen absorbent was produced by the following methods. First, it dissolved in the hexane which deaerated 1-g IP trimer under a nitrogen atmosphere, and cobalt naphthenate was added so that it might be set to 800 ppm by metal conversion. Next, hexane was distilled off. Thus, the oxygen absorbent was obtained. This oxygen absorbent 0.1g was fed into the bottle with a capacity of 260 cc 50% at 23 ** in the interior of a room of RH, and it covered. This bottle was kept in the 23 ** interior of a room, and the oxygen absorption rate of the oxygen absorbent was measured by measuring the oxygen concentration in the bottle after fixed time progress.

[0076]

Same evaluation was performed using poly butadiene of the product made by Aldrich instead of IP trimer as a comparative example.

[0077]

The measurement result of IP trimer and poly butadiene is shown in drawing 1. IP trimer showed good oxygen absorption power so that clearly from drawing 1.

[Work example 2]

[0078]

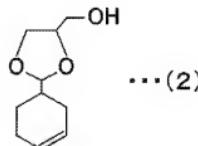
In the work example 2, the oxygen absorption power of the oxygen absorbent using a compound and ester oligomer including cyclic acetal structure was measured.

[0079]

As a compound including cyclic acetal structure, the mixture of the compound denoted by the following formulas (2) and formulas (3) was used.

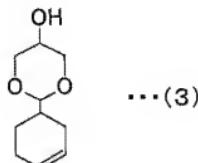
[0080]

[Chemical formula 2]



[0081]

[Chemical formula 3]

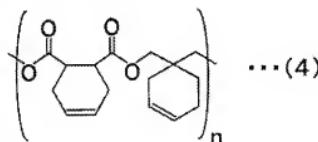


[0082]

As an ester oligomer, what is denoted by the following formulas (4), and the thing denoted by the following formulas (5) were used.

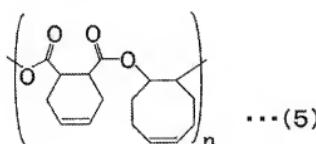
[0083]

[Chemical formula 4]



[0084]

[Chemical formula 5]



[0085]

The ASETARU compound denoted by the formula (2) and (3) was produced by the following methods. In the three-lot flask of content volume 100mL, first, toluene 55mL and 22.0 g (0.2 mol) of 3-SHIKUROHEKI Szenkar BOKUSU aldehyde, It was made to react at 120 ** for 2 hours, preparing 18.4 g (0.2 mol) of glycerol, and the p-toluenesulfonic acid 0.1g, and removing the water to generate. And when the water 3.6g was separated, the reaction was stopped, and the reaction mixture was cooled to room temperature. After the ammonia solution neutralized this reaction mixture 25%, water 25mL was added and the organic layer was separated. After washing the obtained organic layer one by one by water 25mL and saturation salt solution 25mL, anhydrous sodium sulfate was added and it was made to dry. Next, after distilling off toluene under decompression, 22.1 g of mixtures of the ASETARU compound made into the purpose were obtained by carrying out distillation under reduced pressure.

[0086]

The oligomer denoted by a formula (4) was produced by the following methods. In the three-lot flask of content volume 300mL, first, 100 g of toluene, 5-cyclo *****- 1, 14.2 g (0.1 mol) of 1-dimethanol, It was made to react at 120 ** for 6 hours, preparing the 4 and 5-dihydrotetrahydrophthal acid 17.0g (0.1 mol) and the p-toluenesulfonic acid 0.1g, and removing the water to generate. And when the water 1.9g was separated, the reaction was stopped, and the reaction mixture was cooled to room temperature. After washing this reaction mixture 3 times by water 100mL, toluene was distilled off under decompression. Thus, the molecular weight obtained 31.1 g of oligomer denoted by about 1500 formula (4).

[0087]

The oligomer denoted by a formula (5) was replaced with 5-cyclo *****- 1 and 14.2 g of 1-dimethanol, and was produced by the same method as oligomer of a formula (4) except for having used 5-cyclo *****- 1 and 14.2 g (0.1 mol) of 2-JIORU. Thus, the molecular weight obtained 32.7 g of oligomer denoted by about 1500 formula (5).

[0088]

Next, the oxygen absorbent was produced by the following methods. First, 1g of mixtures or 1 g of ester oligomers of the above-mentioned ASETARU compound were dissolved in the deaerated toluene under a nitrogen atmosphere, and cobalt naphthenate was added so that it might be set to 800 ppm by metal conversion. Next, toluene was distilled off. Thus, three kinds of oxygen absorbents were obtained. Except for having used the N-hydroxy phthalic acid imide (NHPI) which is a radical generating agent instead of cobalt naphthenate, three kinds of oxygen absorbents were obtained in the similar way. About the mixture with the ASETARU compound denoted by the ASETARU compound denoted by the above-mentioned formula (2), and a formula (3), the oxygen absorbent was obtained for the powder (the product made by Japanese Aerosil, P-25) of the titanium dioxide in the similar way except for 1 and having used 10weight % instead of cobalt naphthenate.

[0089]

These oxygen absorbents 0.1g were fed into the bottle with a capacity of 260 cc 50% at 23 ** in the interior of a room of RH, and it covered. When cobalt naphthenate and NHPI were used for an oxygen absorption catalyst, this bottle was kept by a 60 ** constant temperature bath, and the oxygen absorbed of the oxygen absorbent was measured by measuring the oxygen concentration in the bottle after progress for seven days. When a titanium dioxide was used for an oxygen absorption catalyst, this bottle was kept at 23 ** under the fluorescent light, and the oxygen absorbed of the oxygen absorbent was measured by

measuring the oxygen concentration in the bottle after progress for seven days. A measurement result is shown in Table 1.

[0090]

[Table 1]

有機化合物(A)	酸素吸収促進剤	酸素吸収量 [cc/g]
式(2) + 式(3)	ナフテン酸コバルト	90
式(4)		7
式(5)		30
式(2) + 式(3)	NHPI	25
式(4)		4
式(5)		6
式(2) + 式(3)	二酸化チタン(1重量%)	51.3
式(2) + 式(3)	二酸化チタン(10重量%)	134.7

[0091]

The saturation oxygen absorbed shown in Table 1 does not show the maximum oxygen absorbed of the compound of formula (2) - (5). By raising the dispersibility in an oxygen absorbent, the compound of formula (2) - (5) shows higher oxygen absorption power. For example, when a formula (2), and the ASETARU mixture and cobalt naphthenate of (3) were made to stick to silica gel and saturation oxygen absorbed was measured, the value of 130cc/g was acquired.

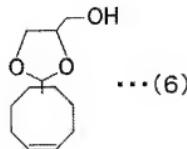
[Work example 3]

[0092]

In the work example 3, the oxygen absorbent was distributed in EVOH and oxygen absorption power was measured. A mixture with the ASETARU compound expressed with the ASETARU compound denoted by the above-mentioned formula (2), and a formula (3) to measurement, The mixture of the ester compound denoted by the above-mentioned formula (5), the compound denoted by the following formulas (6), and the compound denoted by a formula (7) and the mixture of the compound denoted by the following formulas (8) and the compound denoted by a formula (9) were used.

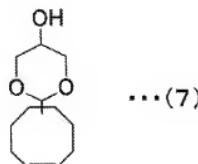
[0093]

[Chemical formula 6]



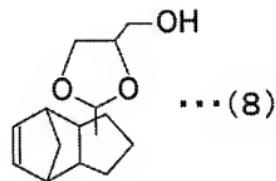
[0094]

[Chemical formula 7]



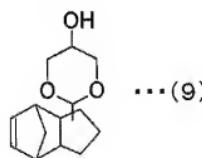
[0095]

[Chemical formula 8]



[0096]

[Chemical formula 9]



[0097]

[the mixture of a compound denoted by the formula (6) and (7)] Except for using 27.6 g (0.2 mol) of cyclo OKUTENKARUBOKUSU aldehyde instead of 22.0 g of 3-SHIKUROHEKI Szenkar BOKUSU aldehyde, the mixture of the compound denoted by the formula (2) and (3) was produced by the same method.

[0098]

[the mixture of a compound denoted by the formula (8) and (9)] Except for using 32.4 g (0.2 mol) of tricyclo decene KARUBOKUSU aldehyde instead of 22.0 g of 3-SHIKUROHEKI Szenkar BOKUSU aldehyde, it produced by the same method as the manufacturing process of the mixture of a compound denoted by the formula (2) and (3).

[0099]

Next, the sheet which contains an oxygen absorbent constituent by the following methods was produced. First, stearic acid cobalt is added to EVOH which carried out melting at 200 ** under a nitrogen atmosphere at an 800 ppm rate by metal conversion, and it agitated for 2 minutes and was made to distribute. It adds at 10weight % of a rate, and the above-mentioned compound was agitated to this for 5 minutes, and it was made to distribute it.

[0100]

Thus, the obtained oxygen absorbent content EVOH was pressed for 2 minutes at 180 **, and it was processed into the sheet. And the obtained sheet was cut so that the mass might be set to 0.5 g. Thus, four kinds of sheets containing an oxygen absorbent constituent were produced. The sheet which consists only of EVOH(s) for comparison was produced by the above-mentioned press processing.

[0101]

Next, the one above-mentioned sheet (0.5g) was fed into the bottle with a capacity of 260 cc 50% at 23 ** in the interior of a room of RH, and it covered. This bottle was kept by a 23 ** constant temperature bath, and the oxygen absorption rate of the oxygen absorbcency constituent was measured by measuring the oxygen concentration in the bottle after fixed time progress. A measurement result is shown in drawing 2. The sheet which consists only of EVOH(s) hardly showed oxygen absorption during exam time.

[Work example 4]

[0102]

Generating of the bad smell accompanying oxygen absorption was evaluated by the work example 4 about the oxygen absorbent. The work example 4 estimated the mixture of the ASETARU compound denoted by IP trimer and the formula (2) and (3). Same evaluation was performed using poly butadiene and linolenic acid as a comparative example.

[0103]

The oxygen absorbent containing the oxygen absorbent and poly butadiene containing IP trimer was produced by the same method as the work example 1. The oxygen absorbent containing the mixture of an ASETARU compound was produced by the same method as the work example 2. The oxygen absorbent containing linolenic acid was produced by the same method as the work example 1.

[0104]

About the oxygen absorbent using poly butadiene and IP trimer, it supplied to the bottle, and was kept for 11 days at 60 degrees, and the existence of generating of a bad smell was evaluated. About the oxygen absorbent using the mixture and linolenic acid of the ASETARU compound, it supplied to the bottle, and was kept for 14 days at 23 **, and the existence of generating of a bad smell was evaluated. As a result, the oxygen absorbent using IP trimer and an ASETARU compound did not almost have a bad smell. On the other hand, in the oxygen absorbent using poly butadiene, there was the characteristic odor of materials origin, and the scorch smell by oxidization degradation. Intense **** carried out in the oxygen absorbent using linolenic acid.

[0105]

As mentioned above, although this invention was explained, this invention is not limited to the above-mentioned embodiment, but can be applied to other embodiments based on the technical idea of this invention.

[Industrial applicability]

[0106]

This invention is applicable to an oxygen absorbent, an oxygen absorbency constituent, and the packaging medium that used them. In particular, the influence of degradation by oxygen is suitably used as packaging media, such as a large article, for example, foodstuffs, medicine, medical equipment, a machine part, and garments.

[Brief Description of the Drawings]

[0107]

[Drawing 1]It is a graph which shows an example of oxygen absorption power about the oxygen absorbent of this invention, and the oxygen absorbent of a comparative example.

[Drawing 2]It is a graph which shows an example of oxygen absorption power about the sheet containing the oxygen absorbent constituent of this invention.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-230756

(P2005-230756A)

(43) 公開日 平成17年9月2日 (2005.9.2)

(51) Int.Cl.⁷

B01J 20/22
A23L 3/3436
B65D 65/40
B65D 81/26

F I

B01J 20/22
A23L 3/3436
B65D 65/40
B65D 81/26

A

A
J

テーマコード(参考)

3E067
3E086
4B021
4G066

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-45673 (P2004-45673)
(22) 出願日 平成16年2月23日 (2004.2.23)

(71) 出願人 000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津1621番地
(74) 代理人 100107641
弁理士 鎌田 稔一
(74) 代理人 100115152
弁理士 黒田 茂
(72) 発明者 近 嘉久
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式
会社クラレ内
(72) 発明者 小谷 英枝
岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸素吸収剤ならびにそれを用いた酸素吸収性組成物および包装材

(57) 【要約】

【課題】 樹脂に分散させやすく、酸素の吸収に伴う臭気の発生が少ない酸素吸収剤、およびそれを用いた樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の酸素吸収剤は、不飽和結合を含む脂環式構造を有し分子量が3000以下である有機化合物と、酸素吸収促進剤とを含む。また、本発明の酸素吸収性組成物は、樹脂と、樹脂に分散された有機化合物および酸素吸収促進剤とを含み、該有機化合物は、不飽和結合を含む脂環式構造を有し分子量が3000以下である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不飽和結合を含む脂環式構造を有し分子量が 3 0 0 0 以下である有機化合物と、酸素吸収促進剤とを含む酸素吸収剤。

【請求項 2】

前記有機化合物が、1, 3-共役ジエン化合物の環状三量体である請求項 1 に記載の酸素吸収剤。

【請求項 3】

前記環状三量体が、2-メチル-1, 3-ブタジエンの環状三量体である請求項 2 に記載の酸素吸収剤。

10

【請求項 4】

前記有機化合物がヘテロ原子を含む請求項 1 に記載の酸素吸収剤。

【請求項 5】

前記有機化合物が、アセタール、エステルおよびアルコキシラン誘導体から選ばれる少なくとも 1 つの化合物である請求項 4 に記載の酸素吸収剤。

【請求項 6】

前記脂環式構造において前記不飽和結合に隣接するメチレン基が置換されていない請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の酸素吸収剤。

20

【請求項 7】

前記酸素吸収促進剤が、遷移金属塩、ラジカル発生剤および光触媒からなる群より選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の酸素吸収剤。

【請求項 8】

樹脂と、前記樹脂に分散された有機化合物および酸素吸収促進剤とを含み、

前記有機化合物は、不飽和結合を含む脂環式構造を有し分子量が 3 0 0 0 以下である酸素吸収性組成物。

【請求項 9】

前記樹脂がエチレン-ビニルアルコール共重合体を含む請求項 8 に記載の酸素吸収性組成物。

【請求項 10】

前記有機化合物が、1, 3-共役ジエン化合物の環状三量体である請求項 8 または 9 に記載の酸素吸収性組成物。

30

【請求項 11】

前記環状三量体が、2-メチル-1, 3-ブタジエンの環状三量体である請求項 10 に記載の酸素吸収性組成物。

【請求項 12】

前記有機化合物がヘテロ原子を含む請求項 8 または 9 に記載の酸素吸収性組成物。

【請求項 13】

前記有機化合物が、アセタール、エステルまたはアルコキシラン誘導体である請求項 12 に記載の酸素吸収性組成物。

40

【請求項 14】

前記脂環式構造において前記不飽和結合に隣接するメチレン基が置換されていない請求項 8 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の酸素吸収性組成物。

【請求項 15】

請求項 8 ~ 14 のいずれか 1 項に記載された酸素吸収性組成物からなる部分を含む包装材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、酸素吸収剤ならびにそれを用いた酸素吸収性組成物および包装材に関する。

【背景技術】

50

【0002】

食品などのように、酸素による劣化が大きい物品を安定に保存するためには、酸素が少ない環境下で保存することが重要である。そのような保存を可能にするため、従来からさまざまな酸素吸収剤が提案されている。そのような酸素吸収剤として、炭素一炭素二重結合を含む有機物を用いた酸素吸収剤が開示されている（たとえば、特許文献1～4参照）。

- 【特許文献1】特開平5－115776号公報
- 【特許文献2】特開平9－241635号公報
- 【特許文献3】特開2000－462号公報
- 【特許文献4】特開2000－5596号公報
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】

10

【0003】

しかしながら、従来から提案されてきた酸素吸収剤では、不飽和化合物として主に高分子が用いられており、樹脂組成物に適用する場合に、分散性が低いという課題があった。また、従来から提案されてきた酸素吸収剤では、酸素の吸収に伴って臭気が発生しやすいという課題があった。

【0004】

このような状況に鑑み、本発明は、樹脂に分散させやすく、酸素の吸収に伴う臭気の発生が少ない酸素吸収剤、およびそれを用いた酸素吸収性組成物を提供することを目的的1つとする。

20

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記目的を達成するため、本発明の酸素吸収剤は、不飽和結合を含む脂環式構造を有し分子量が3000以下である有機化合物と、酸素吸収促進剤を含む。

【0006】

上記本発明の酸素吸収剤では、前記有機化合物が、1，3－共役ジエン化合物の環状三量体であってもよい。この場合、前記環状三量体が、2-メチル-1，3-ブタジエンの環状三量体であってもよい。

30

【0007】

上記本発明の酸素吸収剤では、前記有機化合物がヘテロ原子を含んでもよい。この場合、前記有機化合物が、アセタール、エステルおよびアルコキシラン誘導体から選ばれる少なくとも1つの化合物であってもよい。

【0008】

上記本発明の酸素吸収剤では、前記脂環式構造において前記不飽和結合に隣接するメチレン基が置換されていないものであってもよい。

【0009】

上記本発明の酸素吸収剤では、前記酸素吸収促進剤が、遷移金属塩、ラジカル発生剤および光触媒からなる群より選ばれる少なくとも1つであってもよい。

40

【0010】

また、本発明の酸素吸収性組成物は、樹脂と、前記樹脂に分散された有機化合物および酸素吸収促進剤とを含み、前記有機化合物は、不飽和結合を含む脂環式構造を有し分子量が3000以下である。

【0011】

上記本発明の酸素吸収性組成物では、前記樹脂がエチレン－ビニルアルコール共重合体を含んでもよい。

【0012】

上記本発明の酸素吸収性組成物では、前記有機化合物が、1，3－共役ジエン化合物の環状三量体であってもよい。

【0013】

50

上記本発明の酸素吸収性組成物では、前記環状三量体が、2-メチル-1, 3-ブタジエンの環状三量体であってもよい。

【0014】

上記本発明の酸素吸収性組成物では、前記有機化合物がヘテロ原子を含んでもよい。この場合、前記有機化合物が、アセタール、エステルおよびアルコキシラン誘導体から選ばれる少なくとも1つの化合物であってもよい。

【0015】

上記本発明の酸素吸収性組成物では、前記脂環式構造において前記不飽和結合に隣接するメチレン基が置換されていないものであってもよい。

【0016】

また、本発明の包装材は、上記本発明の酸素吸収性組成物からなる部分を含む。

10

【発明の効果】

【0017】

本発明の酸素吸収剤は、有機化合物の分子量が小さいため、樹脂などに分散させることが容易である。また、本発明の酸素吸収剤は、酸化される不飽和結合の部分が環状構造を形成しているため、酸化された際も低分子量の化合物を放出しにくい。このため、本発明の酸素吸収剤は、酸素を吸収しても臭気を発生しにくい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の説明において特定の機能を発現する化合物として、具体的な化合物を例示しているが、本発明はこれに限定されない。また、例示される材料は、通常、単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。

20

【0019】

(実施形態1)

実施形態1では、本発明の酸素吸収剤について説明する。実施形態1の酸素吸収剤は、不飽和結合(炭素-炭素二重結合)を含む脂環式構造を有し分子量が3000以下の有機化合物(以下、有機化合物(A)という場合がある)と、酸素吸収促進剤とを含む。以下、有機化合物(A)の例について説明する。

【0020】

有機化合物(A)と、酸素吸収促進剤との割合に特に限定ではなく、用いる材料や使用目的に応じて決定される。酸素吸収促進剤として遷移金属塩を用いる場合の一例では、有機化合物(A)100重量部に対して、遷移金属塩の量を10⁻⁴重量部～5重量部の範囲としてもよい。また、酸素吸収促進剤としてラジカル発生剤や光触媒を用いる場合には、有機化合物(A)100重量部に対して、酸素吸収促進剤の量を0.1重量部～100重量部の範囲としてもよい。

30

【0021】

有機化合物(A)に含まれる不飽和脂環式炭化水素基の代表的な例としては、たとえば、シクロヘキセン基(cyclohexenyl基)、シクロヘキセンレニル基(cyclohexenylene基)、シクロオクテニル基(cyclooctenyl基)、シクロオクテニレン基(cyclooctenylene基)が挙げられる。なお、脂環式構造において不飽和結合に隣接するメチレン基が置換されていないことが好ましい。そのような構成によれば、高い酸素吸収能が得られるとともに、有機化合物の酸化による低分子化合物の発生を抑制できる。

40

【0022】

有機化合物(A)は、1つの環状構造を含む單環系化合物であってもよいし、2環系炭化水素や3環系炭化水素といった複数の環状構造を含む多環系化合物であってもよい。環状構造を構成する炭素の数は、たとえば5～12の範囲である。環状構造を構成する炭素に結合した水素の一部は、ハロゲン、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルキルアリール基、アルコキシ基、カルボキシル基、アシル基、シアノ基といった置換基で置換されていてもよい。環状

50

構造に含まれる炭素-炭素二重結合の数は、環状構造が芳香環とならない範囲で選択できる。たとえば、5員環や6員環の場合には、1個または2個の炭素-炭素二重結合を含む。なお、有機化合物(A)が、不飽和結合を含む脂環式構造を有する限り、脂環式の飽和炭化水素基や、芳香族炭化水素基を含んでもよい。

【0023】

有機化合物(A)は、1, 3-共役ジエン化合物などのジエン化合物の環状多量体(以下、化合物(A1)という場合がある)であってもよい。化合物(A1)の分子量は、通常3000以下(たとえば500以下)である。1, 3-共役ジエン化合物としては、たとえば、ブタジエン、イソブレン(2-メチル-1, 3-ブタジエン)、クロロブレン(2-クロロ-1, 3-ブタジエン)を挙げることができる。多量体としては、たとえば、3量体、4量体、5量体などが挙げられる。より具体的には、化合物(A1)として、イソブレンの3量体、4量体、5量体などを用いることができる。これらの中でも、合成が容易であることからイソブレンの3量体を用いることが好ましい。

【0024】

有機化合物(A)は、ハテロ原子を含んでもよい。有機化合物(A)がハテロ原子を含む場合、エチレン-ビニルアルコール共重合体などの重合体に有機化合物(A)を分散させやすくなる。ハテロ原子として酸素原子を含む有機化合物としては、たとえば、アセタール、エステルおよびアルコキシラン誘導体から選ばれる少なくとも1つが挙げられるが、これに限定されず、アルコール、エーテル、エポキシド、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、リン酸であってもよい。ハテロ原子として硫黄原子を含む有機化合物としては、たとえば、チオアセタール、チオエステル、チオエーテル、チオカルボン酸などが挙げられる。ハテロ原子として窒素原子を含む有機化合物としては、たとえば、アミン、アミド、イミド、アミノ酸などが挙げられる。酸素原子を含む有機化合物(A)の3つの例を以下に説明する。以下の例では、酸素原子は、不飽和脂環式構造に結合する基に含まれる。

【0025】

第1の例では、有機化合物(A)は、アセタール、すなわちアセタール構造を含む化合物(以下、化合物(A2)という場合がある)である。化合物(A2)の分子量は、通常、3000以下(たとえば500以下)である。化合物(A2)が環状アセタール構造を含む場合、樹脂に分散する際に化合物(A2)の然安定性が向上する効果が期待できる。

【0026】

環状アセタール構造としては、たとえば、実施例で説明する式(2)または式(3)に含まれる構造、およびこれらに置換基が付加された基が挙げられる。置換基としては、たとえば、ヒドロキシル基やアルキル基が挙げられる。置換基としてヒドロキシル基を有する場合、揮発しにくいために樹脂からのブリードアウトが抑制されるとともに、極性樹脂との親和性が向上する。また、置換基としてアルキル基を有する場合、非極性樹脂との親和性が向上する。環状アセタール構造を含む基は、不飽和結合を含む脂環式炭化水素に結合している。

【0027】

酸素原子を含む有機化合物(A)の第2の例は、エステル、すなわちエステル構造を含む化合物(以下、化合物(A3)という場合がある)である。化合物(A3)の分子量は、通常、3000以下(たとえば1500以下)である。化合物(A3)は、不飽和脂環式炭化水素と、エステル構造とを含む。たとえば、化合物(A3)として、不飽和脂環式炭化水素基を含むエステルのオリゴマーが挙げられる。

【0028】

酸素原子を含む有機化合物(A)の第3の例は、アルコキシラン誘導体、すなわちアルコキシリル基を含む化合物(以下、化合物(A4)という場合がある)である。化合物(A4)の分子量は、通常、3000以下(たとえば500以下)である。アルコキシリル基としては、たとえば、トリエトキシリル基、トリメトキシリル基が挙げられる。不飽和結合を含む脂環式構造およびアルコキシリル基に部分に特に限定はないが、たとえば、ハログン、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していても

よいアリール基、置換基を有していてもよいアルキルアリール基、アルコキシ基、カルボキシル基、アシリ基、シアノ基といった原子團を含んでもよい。

【0029】

酸素吸収促進剤は、酸素吸収を促進するための添加剤である。酸素吸収促進剤によつて、有機化合物（A）の酸化が促進され、その結果、空気中の酸素が消費される。酸素吸収促進剤には、たとえば、酸化触媒（たとえば遷移金属塩）、ラジカル発生剤および光触媒からなる群より選ばれる少なくとも1つを用いることができる。

【0030】

酸化触媒には、遷移金属塩を用いることができる。塩を構成する遷移金属としては、たとえば、鉄、ニッケル、銅、マンガン、コバルト、ロジウム、チタン、クロム、バナジウム、およびルテニウムが挙げられる。これらの中でも、鉄、ニッケル、銅、マンガン、およびコバルトが好ましい。

【0031】

遷移金属塩を構成するアニオンとしては、たとえば、有機酸または塩化物由来のアニオンが挙げられる。有機酸としては、たとえば、酢酸、ステアリン酸、ジメチルジオカルバミン酸、パルミチン酸、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、リノール酸、トル酸、オレイン酸、脂肪酸、カプリン酸、およびナフテン酸が挙げられる。代表的な遷移金属塩としては、たとえば、2-エチルヘキサン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、およびステアリン酸コバルトが挙げられる。なお、遷移金属塩として、イオノマー（ionomer）を用いてもよい。

【0032】

ラジカル発生剤としては、たとえば、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N、N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸ジイミド、N-ヒドロキシシタル酸イミド、N-ヒドロキシテトラクロロフタル酸イミド、N-ヒドロキシシテラプロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、3-スルホニル-N-ヒドロキシシタル酸イミド、3-メトキカルボニル-N-ヒドロキシシタル酸イミド、3-メチル-N-ヒドロキシシタル酸イミド、3-ヒドロキシ-N-ヒドロキシシタル酸イミド、4-ニトロ-N-ヒドロキシシタル酸イミド、4-クロロ-N-ヒドロキシシタル酸イミド、4-メトキシ-N-ヒドロキシシタル酸イミド、4-ジメチルアミノ-N-ヒドロキシシタル酸イミド、4-カルボキシ-N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、4-メチル-N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N-ヒドロキシヘット酸イミド、N-ヒドロキシハイミック酸イミド、N-ヒドロキシトリメリット酸イミド、N、N-ジヒドロキシピロメリット酸ジイミドなどが挙げられるが、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシマレイン酸イミド、N-ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド、N、N'-ジヒドロキシシクロヘキサンテトラカルボン酸ジイミド、N-ヒドロキシシタル酸イミド、N-ヒドロキシシテラプロモフタル酸イミド、N-ヒドロキシシテラクロロフタル酸イミドが特に好ましい。

【0033】

光触媒としては、たとえば、二酸化チタン、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸カリウムが挙げられる。これらは、通常、粉末の形態で用いられる。これらの中でも、光触媒機能が高く、食品添加物としても認められており安全かつ安価であることから、二酸化チタンが好ましい。二酸化チタンはアナーゼ型であることが好ましく、二酸化チタン粉末の30重量%以上（より好ましくは50重量%以上）がアナーゼ型二酸化チタンであることが好ましい。アナーゼ型二酸化チタンを用いることによって、高い光触媒作用が得られる。

【0034】

有機化合物（A）と酸素吸収促進剤とはさまざまな形態で混合できる。その混合形態は、酸素吸収能を發揮する限り、特に限定されない。たとえば、両者を溶媒に溶解または分散させたのち、溶媒を除去してもよい。溶媒を除去せずに溶液のまま用いることも可能であり、この場合、分散性が向上するために酸素吸収能が向上することがある。また、両者

10

20

30

40

50

が溶解または分散された液体を担体に塗布または含浸させたのち、液体中の溶媒を除去してもよい。担体としては、たとえば多孔質の担体を用いることができ、具体的にはシリカゲル、活性炭、ゼオライトなどを用いることができる。また、両者を高分子中に分散させてもよい。

【0035】

(実施形態2)

実施形態2では、本発明の酸素吸収性組成物について説明する。実施形態2の酸素吸収性組成物は、樹脂と、樹脂に分散された有機化合物および酸素吸収促進剤を含む。その有機化合物および酸素吸収促進剤には、実施形態1で説明した有機化合物(A)とおよび酸素吸収促進剤を用いることができる。すなわち、実施形態2の組成物は、実施形態1で説明した酸素吸収剤を含む。

【0036】

実施形態2の組成物に含まれる有機化合物(A)および酸素吸収促進剤の量は特に限定がなく、用いる材料や目的に応じて調整される。一例の組成物では、樹脂100重量部に対して、有機化合物(A)の量を1重量部～30重量部の範囲としてもよい。酸素吸収促進剤として遷移金属塩を用いる場合には、有機化合物(A)100重量部に対して、遷移金属塩の量を 10^{-4} 重量部～5重量部の範囲としてもよい。また、酸素吸収促進剤としてラジカル発生剤や光触媒を用いる場合には、有機化合物(A)100重量部に対して、酸素吸収促進剤の量を0.1重量部～100重量部の範囲としてもよい。

【0037】

樹脂は、組成物の用途に応じて選択される。代表的な樹脂としては、たとえば、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂といった合成樹脂が挙げられる。これらの樹脂は、酸素バリア性が高いため、酸素による劣化が問題となる物品の包装材料に適した組成物が得られる。

【0038】

上記以外の樹脂としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペニテン、ポリ1-ブテンといったポリオレフィンを用いてもよい。また、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリレートを用いてもよい。また、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートといったポリエステルを用いてもよい。また、エチレンまたはプロピレンと他の单量体との共重合体を用いてもよい。他の单量体としては、たとえば、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペニテン、1-ヘキセン、1-オクテンといった α -オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸といった不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、そのニトリル、そのアミド、その無水物；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルオクタノエート、ビニルドデカノエート、ビニルステアレート、ビニルアラキドネートといったカルボン酸ビニルエステル類；ビニルトリメトキシシン等のビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルオール類；ビニルビロリドン類を挙げることができる。

【0039】

ポリビニルアルコール系樹脂は、ビニルエステルの単独重合体、またはビニルエステルと他の单量体との共重合体（特にビニルエステルとエチレンとの共重合体）を、アルカリ触媒等を用いてケン化することによって得られる。ビニルエステルとしては、たとえば酢酸ビニルが挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニル等）を用いてもよい。

【0040】

ポリビニルアルコール系樹脂のビニルエステル成分のケン化度は、好ましくは90モル%以上であり、たとえば95モル%以上である。ケン化度を90モル%以上とすることによって、高湿度下におけるガスバリア性の低下を抑制できる。なお、ケン化度の異なる2種類以上のポリビニルアルコール系樹脂を用いてもよい。ポリビニルアルコール系樹脂の

ケン化度は、核磁気共鳴（NMR）法によって求めることができる。

【0041】

ポリビニルアルコール系樹脂の好適なメルトフローレート（MFR）（210℃、2160g荷重下、JIS K7210に基づく）は0.1～100g／10分、より好適には0.5～50g／10分、さらに好適には1～30g／10分である。メルトフローレートが0.1g～100g／10分の範囲から外れる場合、溶融成形を行うときの加工性が悪くなる場合が多い。

【0042】

ポリビニルアルコール系樹脂の中でも、エチレン-ビニルアルコール共重合体（EV OH）は、溶融成形が可能で、高温度下でのガスバリア性が良好であるという特徴を有する。EV OHの構造単位に占めるエチレン単位の割合は、たとえば5～60モル%（好ましくは10～55モル%）の範囲である。エチレン単位の割合を5モル%以上とすることによって、高温度下におけるガスバリア性の低下を抑制できる。また、エチレン単位の割合を60モル%以下とすることによって、高いガスバリア性が得られる。エチレン単位の割合は、核磁気共鳴（NMR）法によって求めることができる。なお、エチレン単位の割合が異なる2種類以上のEV OHの混合物を用いてもよい。

【0043】

また、本発明の効果が得られる限り、EV OHは、共重合成分として少量の他の单量体を含んでもよい。このような单量体の例としては、たとえば、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ペベンデン、1-ヘキサン、1-オクテン等のα-オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸といった不飽和カルボン酸やその誘導体；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ（β-メトキシエトキシ）シラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルビロリドン類が挙げられる。EV OHが共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002～0.2モル%を含有する場合は、其押出成形または共射出成形によって成形を行ふ場合に、均質な成形物の製造が容易になる。ビニルシラン系化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。

【0044】

なお、EV OHにホウ素化合物を添加してもよい。これによって、共射出成形または共射出成形によって成形を行ふ場合に、均質な成形物の製造が容易になる。ホウ素化合物としては、たとえば、ホウ酸剤（たとえばオルトホウ酸）、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類が挙げられる。また、EV OHにアルカリ金属塗（たとえば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム）を添加してもよい。これによって、層間接着性や相溶性を向上できる場合がある。また、EV OHにリン酸化合物（たとえば、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム）を添加してもよい。これによって、EV OHの熱安定性を向上できる場合がある。ホウ素化合物、アルカリ金属塗およびリン化合物といった添加剤が添加されたEV OHは、公知の方法で製造することができる。

【0045】

ポリアミド系樹脂の種類は特に限定されず、たとえば、ポリカブロアミド（ナイロン-6）、ポリウニデンカンアミド（ナイロン-11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン-12）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン-6,6）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン-6,12）等の脂肪族ポリアミド単独重合体；カブロラクタム／ラウロラクタム共重合体（ナイロン-6/12）、カブロラクタム／アミノウンデカン酸共重合体（ナイロン-6/11）、カブロラクタム／ α -アミノノナン酸共重合体（ナイロン-6/9）、カブロラクタム／ヘキサメチレンアジパミド共重合体（ナイロン-6/6,6）、カブロラクタム／ヘキサメチレンアジパミド／ヘキサメチレンセバカミド共重合体（ナイロン-6/6,6/6,10）等の脂肪族ポリアミド共重合体；ポリメタキシリレンアジパミド（MX-ナイロン）、ヘキサメチレンテレフタラミド／ヘキサメチレンイソフ

10

20

30

40

50

タラミド共重合体（ナイロン－6 T／6 I）等の芳香族ポリアミドが挙げられる。これらのポリアミド樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。これらの中でも、ポリカプロアミド（ナイロン－6）およびポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン－6、6）が好ましい。

【0046】

ポリアクリロニトリル系樹脂としては、アクリロニトリルの単独重合体や、アクリル酸エステルなどの单量体とアクリロニトリルとの共重合体が挙げられる。

【0047】

実施形態2の組成物は、本発明の効果が得られる限り、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤（溶融安定剤）、光開始剤、脱臭剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー、充填剤、顔料、染料、加工助剤、難燃剤、防歫剤、および乾燥剤といった添加剤の少なくとも1つを含んでもよい。

【0048】

熱安定剤（溶融安定剤）としては、たとえば、ハイドロタルサイト化合物や、高級脂肪族カルボン酸の金属塩（たとえばステアリン酸カルシウムやステアリン酸マグネシウム）の1種または2種以上を用いることができる。これらの化合物を用いることによって、組成物の製造時において、ゲルやフィッシュアイの発生を防止することができる。

【0049】

本発明の酸素吸収剤を用いた場合、酸素吸収に伴う臭気の発生は大幅に低減される。しかし、特に臭気が問題となる物品の包装材料として組成物を用いる場合などには、さらに臭気の発生を抑制するため、本発明の組成物は脱臭剤を含んでもよい。

【0050】

脱臭剤としては、たとえば、亜鉛化合物、アルミニウム化合物、ケイ素化合物、鉄（II）化合物、有機酸類が挙げられる。

【0051】

本発明の組成物は、酸素吸収剤（すなわち有機化合物（A）および酸素吸収促進剤）、樹脂、および添加剤といった成分を混合することによって形成できる。各成分を混合する方法および混合の順序は特に限定されない。たとえば、全部の成分を同時に混合してもよい。また、有機化合物（A）、酸素吸収促進剤および添加剤を混合した後に樹脂と混合してもよい。また、有機化合物（A）および添加剤を混合した後に、酸素吸収促進剤および樹脂と混合してもよい。また、酸素吸収促進剤および樹脂を混合した後に、有機化合物（A）および添加剤と混合してもよい。また、有機化合物（A）、樹脂および添加剤を混合した後に、酸素吸収促進剤と混合してもよい。また、酸素吸収促進剤および添加剤を混合した後に、有機化合物（A）および樹脂と混合してもよい。また、有機化合物（A）、樹脂および添加剤を混合して得た混合物と、酸素吸収促進剤および樹脂を混合して得た混合物とを混合してもよい。

【0052】

混合的具体的な方法としては、たとえば、各成分を溶媒に溶解させて複数の溶液を作製し、これらの溶液を混合した後に溶媒を蒸発させる方法や、溶融した樹脂に他の成分を添加して混練する方法が挙げられる。

【0053】

混練は、たとえば、リボンプレンダー、高速ミキサー、コニーダー、ミキシングロール、押出機、またはインテンシブミキサーを用いて行うことができる。

【0054】

本発明の組成物は、様々な形態、たとえば、フィルム、シート、容器などに成形できる。これらの成形物は、包装材や脱酸素剤として用いることができる。なお、本発明の組成物を一旦ペレットとしてから成形してもよいし、組成物の各成分をドライブレンドして、直接成形してもよい。

【0055】

（実施形態3）

実施形態3では、本発明の包装材について説明する。本発明の包装材は、実施形態2で説明した酸素吸収性組成物からなる層を含む。この包装材は、実施形態2の組成物を様々な形状に加工することによって形成できる。

【0056】

実施形態2の組成物は、たとえば、溶融押出成形法によってフィルム、シートおよびパイプといった形状に成形してもよい。また、射出成形法によって容器形状に成形してもよい。また、中空成形法によってボトルなどの中空容器に成形してもよい。中空成形としては、たとえば、押出中空成形や射出中空成形を適用できる。

【0057】

実施形態3の包装材は、実施形態2の組成物からなる層（以下、層（A））という場合がある）のみで構成されてもよいが、他の材料からなる層（以下、層（B））という場合がある）との積層体であってもよい。積層体とすることによって、機械的特性、水蒸気バリア性、酸素バリア性といった特性をさらに向上させることができる。層（B）の材料および數は、包装材に必要とされる特性に応じて選択される。

【0058】

積層体の構造は特に限定はない。層（A）と層（B）との間には、両者を接着するための接着性樹脂層（以下、層（C））という場合がある）を配置してもよい。積層体の構成は、たとえば、層（A）／層（B）、層（B）／層（A）／層（B）、層（A）／層（C）／層（B）、層（B）／層（C）／層（A）／層（C）／層（B）、層（B）／層（A）／層（B）／層（A）／層（B）／層（A）／層（B）、および層（B）／層（C）／層（A）／層（C）／層（B）／層（A）／層（C）／層（B）／層（C）／層（A）／層（C）／層（B）が挙げられる。積層体が複数の層（B）を含む場合、それらは同じであっても異なるともよい。積層体の各層の厚さは、特に限定されない。積層体全体の厚さに対する層（A）の厚さの割合を2～20%の範囲とすることによって、成形性およびコストの点で有利となる場合がある。

【0059】

層（B）は、たとえば、熱可塑性樹脂や金属で形成できる。層（B）に使用される金属としては、たとえば、スチールやアルミ等が挙げられる。層（B）に使用される熱可塑性樹脂は特に限定されないが、たとえば、層（A）について示した樹脂を用いることができる。たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ベンテン、ポリ1-ブテンといったポリオレフィンを用いてもよい。また、エチレン-プロピレン共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、エチレン-ビニルアルコール共重合体を用いてもよい。また、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンアフタレートといったポリエステルを用いてもよい。また、ポリカブロアミド、ポリヘキサメチレンアジパミド、ポリメタキシリレンアジパミドといったポリアミドを用いてもよい。また、エチレンまたはプロピレンと他の単量体との共重合体を用いてもよい。他の単量体としては、たとえば、1-ブテン、イソブテン、4-メチル-1-ベンテン、1-ヘキセン、1-オクテンといったa-オレフィン；イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸、無水マレイン酸といった不飽和カルボン酸、その塩、その部分または完全エステル、その二トリル、そのアミド、その無水物；ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレート、ビニルオクタノエート、ビニルドデカノエート、ビニルステアレート、ビニルアラキドネートといったカルボン酸ビニルエステル類；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン系化合物；不飽和スルホン酸またはその塩；アルキルチオール類；ビニルピロリドン類を挙げることができる。

【0060】

層（A）および層（B）は、無延伸のものであってもよいし、一軸もしくは二軸に延伸または圧延されているものであってもよい。

【0061】

層（C）に使用される接着性樹脂は、各層間を接着できるものであれば特に限定されない。たとえば、ポリウレタン系、ポリエステル系一液型または二液型硬化性接着剤、不飽

10

20

30

40

40

50

和カルボン酸またはその無水物（無水マレイン酸等）をオレフィン系重合体に共重合またはグラフト変性したもの（カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂）を用いることができる。層（A）および層（B）がポリオレフィン樹脂を含む場合には、カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂を用いることによって高い接着性を実現できる。カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、其重合ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、およびエチレン-（メタ）アクリル酸エステル共重合体といった重合体をカルボン酸変性して得られる樹脂が挙げられる。

【0062】

積層体を構成する層の少なくとも1層に、脱臭剤を配合してもよい。脱臭剤には、たとえば、実施形態2で例示した脱臭剤を用いることができる。

10

【0063】

実施形態3の積層体の製造方法は特に限定されず、たとえば公知の方法で形成できる。たとえば、押出ラミネート法、ドライラミネート法、溶剤流延法、共射出成形法、共押出成形法といった方法を適用できる。共押出成形法としては、たとえば、共押出ラミネート法、共押出シート成形法、共押出インフレーション成形法、共押出プロー成形法が適用できる。

【0064】

本発明の包装材が多層構造を有する容器である場合、実施形態2の組成物からなる層を容器の内面に近い層、たとえば最内層に配置することによって、容器内の酸素を速やかに吸収することが可能となる。

20

【0065】

本発明は、多層容器のなかでも、全層の厚さが300μm以下である多層容器、または押出しプロー成形法によって製造される多層容器に好適に用いられる。

【0066】

全層の厚みが300μm以下である多層容器は、多層フィルムのような比較的薄い多層構造体からなる容器であり、通常パウチ等の形態で使用される。フレキシブルで製造も簡便であり、かつガスバリア性に優れ、さらには持続的な酸素吸収機能を有するので、酸素に対し感受性が高く劣化し易い製品の包装に極めて有用である。全層厚さを300μm以下とすることによって、高いフレキシブル性が得られる。全層の厚さを250μm以下、特に200μm以下とすることによって、より高いフレキシブル性が得られる。また、機械的強度を考慮すると、全層厚さは10μm以上であることが好ましく、20μm以上であることがより好ましい。

30

【0067】

このような多層容器を密封するために、多層フィルムの少なくとも一方の表面層は、ヒートシール可能な樹脂からなる層であることが好ましい。そのような樹脂としては、たとえば、ポリエチレンやポリプロピレンといったポリオレフィンを挙げることができる。袋状に加工された多層フィルムに内容物を充填してヒートシールすることによって、多層容器が得られる。

【0068】

一方、押出しプロー成形法によって製造される多層容器は、通常ボトル等の形態で使用される。生産性が高く、かつガスバリア性に優れ、さらには持続的な酸素吸収機能を有するので、酸素に対し感受性が高く劣化し易い製品の包装に極めて有用である。

40

【0069】

ボトル型の容器の胴部の厚さは、一般的には100～2000μmの範囲であり、用途に応じて選択される。この場合、実施形態2の組成物からなる層の厚さは、たとえば2～200μmの範囲とすることができます。

【0070】

本発明の包装材は、容器用のパッキング（ガスケット）、特に容器のキャップ用のガスケットであってもよい。この場合、実施形態2の組成物によってガスケットが形成される。

50

【0071】

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】

【0072】

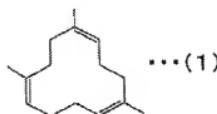
実施例1では、2-メチル-1,3-ブタジエンの環状三量体（以下、IP三量体という場合がある）の酸素吸収能を測定した。

【0073】

以下の方法で、IP三量体を作製した。まず、ニッケルテトラカルボニル2ミリモルと、トリ-*n*-ブチルヒ素2ミリモルと、2-メチル-1,3-ブタジエン20mL(0.2モル)とを混合して室温で搅拌した。一酸化炭素の発生がやんでから、トリメチルアルミニウム10ミリモル、2-メチル-1,3-ブタジエン50mL(0.5モル)を加え、反応容器を密閉したのち80°Cで12時間反応させ、その後冷却した。得られた反応混合物を、塩酸酸性でエーテル抽出し、水洗後、濃縮および蒸留を行った。このようにして、式(1)で表されるIP三量体を得た。

【0074】

【化1】



10

20

30

【0075】

次に、以下の方法で酸素吸収剤を作製した。まず、窒素雰囲気下において、1gのIP三量体を、脱気したヘキサンに溶解し、ナフテン酸コバルトを金属換算で800ppmとなるように添加した。次に、ヘキサンを留去した。このようにして、酸素吸収剤を得た。この酸素吸収剤0.1gを、23°Cで50%RHの室内で容積260ccの瓶に投入し、蓋をした。この瓶を23°Cの室内で保管し、一定期間経過後の瓶内の酸素濃度を測定することによって、酸素吸収剤の酸素吸収速度を測定した。

【0076】

また、比較例として、IP三量体の代わりにAldrich社製のポリブタジエンを用いて同様の評価を行った。

【0077】

図1に、IP三量体およびポリブタジエンの測定結果を示す。図1から明らかのように、IP三量体は良好な酸素吸収能を示した。

【実施例2】

【0078】

実施例2では、環状アセタール構造を含む化合物およびエステルオリゴマーを用いた酸素吸収剤の酸素吸収能を測定した。

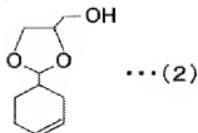
【0079】

環状アセタール構造を含む化合物としては、以下の式(2)および式(3)で表される化合物の混合物を用いた。

【0080】

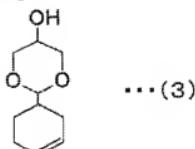
40

【化 2】



【0081】

【化 3】



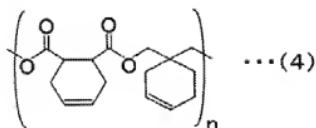
10

【0082】

また、エステルオリゴマーとしては、以下の式(4)で表されるものと、以下の式(5)で表されるものとを用いた。

【0083】

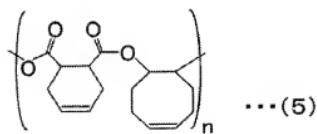
【化 4】



30

【0084】

【化 5】



40

【0085】

式(2)および(3)で表されるアセタール化合物は、以下の方法で作製した。まず、内容積100mLの311フラスコに、トルエン55mLと3-シリクロヘキセンカルボクスアルデヒド22.0g(0.2モル)、グリセロール18.4g(0.2モル)、およびp-トルエンスルホン酸0.1gを仕込み、生成する水を除去しながら120°Cで2時間反応させた。そして、水3.6gが分離された時点で反応を停止し、反応混合物を室温まで冷却した。この反応混合物を25%アンモニア水で中和したのち、水25mLを加えて有機層を分離した。得られた有機層を水25mL、飽和食塩水25mLで順次洗浄したのち、無水硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。次に、減圧下でトルエンを留去したのち、減圧蒸留することによって目的とするアセタール化合物の混合物22.1gを得た。

【0086】

50

式(4)で表されるオリゴマーは、以下の方法で作製した。まず、内容積300mLの3口フラスコに、トルエン100g、5-シクロヘキセン-1,1-ジメタノール14.2g(0.1モル)、4,5-ジヒドロテトラヒドロフタル酸17.0g(0.1モル)およびp-トルエンスルホン酸0.1gを仕込み、生成する水を除去しながら120°Cで6時間反応させた。そして、水1.9gが分離された時点で反応を停止し、反応混合物を室温まで冷却した。この反応混合物を水100mLで3回洗浄したのち、トルエンを減圧下で留去した。このようにして、分子量が約1500の、式(4)で表されるオリゴマー31.1gを得た。

【0087】

式(5)で表されるオリゴマーは、5-シクロヘキセン-1,1-ジメタノール14.2gに代えて、5-シクロオクテン-1,2-ジオール14.2g(0.1モル)を用いたことを除き、式(4)のオリゴマーと同じ方法で作製した。このようにして、分子量が約1500の、式(5)で表されるオリゴマー32.7gを得た。

【0088】

次に、以下の方法で酸素吸収剤を作製した。まず、窒素雰囲気下、上記アセタール化合物の混合物1gまたはエステルオリゴマー1gを、脱気したトルエンに溶解し、ナフテン酸コバルトを金属換算で800ppmとなるように添加した。次に、トルエンを留去した。このようにして、3種類の酸素吸収剤を得た。また、ナフテン酸コバルトの代わりに、ラジカル発生剤であるN-ヒドロキシフルタル酸イミド(NHPI)を用いたことを除いて同様の方法で3種類の酸素吸収剤を得た。更に、上記式(2)で表されるアセタール化合物と式(3)で表されるアセタール化合物との混合物については、ナフテン酸コバルトの代わりに、二酸化チタンの粉末(日本アエロジル社製、P-25)を1及び10重量%用いたことを除いて同様の方法で酸素吸収剤を得た。

【0089】

これらの酸素吸収剤0.1gを、23°Cで50%RHの室内で容量260ccの瓶に投入し、蓋をした。酸素吸収促進剤にナフテン酸コバルトおよびNHPIを用いた場合には、この瓶を60°Cの恒温槽で保管し、7日間経過後の瓶内の酸素濃度を測定することによって、酸素吸収剤の酸素吸収量を測定した。酸素吸収促進剤に二酸化チタンを用いた場合には、この瓶を蛍光灯下23°Cで保管し、7日間経過後の瓶内の酸素濃度を測定することによって、酸素吸収剤の酸素吸収量を測定した。測定結果を表1に示す。

【0090】

【表1】

有機化合物(A)	酸素吸収促進剤	酸素吸収量 [cc/g]
式(2)+式(3)	ナフテン酸コバルト	90
式(4)		7
式(5)		30
式(2)+式(3)	NHPI	25
式(4)		4
式(5)		6
式(2)+式(3)	二酸化チタン(1重量%)	51.3
式(2)+式(3)	二酸化チタン(10重量%)	134.7

【0091】

なお、表1に示した飽和酸素吸収量は、式(2)～(5)の化合物の最大酸素吸収量を示すものではない。酸素吸収剤中における分散性を向上させることによって、式(2)～(5)の化合物はより高い酸素吸収能を示す。たとえば、式(2)および(3)のアセタ

ール混合物とナフテン酸コバルトとをシリカゲルに吸着させて飽和酸素吸収量を測定したところ、130cc/gの値が得られた。

【実施例3】

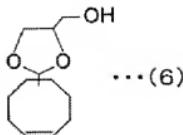
【0092】

実施例3では、酸素吸収剤をEVOH中に分散させて酸素吸収能を測定した。測定には、上記式(2)で表されるアセタール化合物と式(3)で表されるアセタール化合物との混合物、上記式(5)で表されるエステル化合物、以下の式(6)で表される化合物と式(7)で表される化合物との混合物、以下の式(8)で表される化合物と式(9)で表される化合物との混合物を用いた。

10

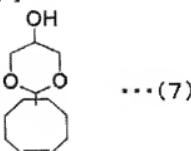
【0093】

【化6】



【0094】

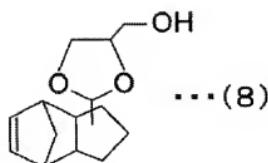
【化7】



20

【0095】

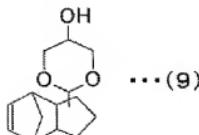
【化8】



30

【0096】

【化9】



40

50

【0097】

式(6)および(7)で表される化合物の混合物は、3-シクロヘキセンカルボクスアルデヒド22.0gの代わりにシクロオクテンカルボクスアルデヒド27.6g(0.2モル)を用いることを除いて、式(2)および(3)で表される化合物の混合物を同じ方法で作製した。

【0098】

式(8)および(9)で表される化合物の混合物は、3-シクロヘキセンカルボクスアルデヒド22.0gの代わりにトリシクロデセンカルボクスアルデヒド32.4g(0.2モル)を用いることを除いて、式(2)および(3)で表される化合物の混合物の製造法と同じ方法で作製した。

10

【0099】

次に、以下の方法で酸素吸収剤組成物を含むシートを作製した。まず、空素雰囲気下において、200°Cで溶融したEVOHにステアリン酸コバルトを金属換算で800ppmの割合で加え、2分間攪拌して分散させた。これに、上記化合物を10重量%の割合で加え、5分間攪拌して分散させた。

11

【0100】

このようにして得られた酸素吸収剤含有EVOHを、180°Cで2分間プレスしてシートに加工した。そして、得られたシートを、その質量が0.5gになるようにカットした。このようにして、酸素吸収剤組成物を含む4種類のシートを作製した。また、比較のために、EVOHのみからなるシートを上記のプレス加工で作製した。

20

【0101】

次に、上記シート1枚(0.5g)を、23°Cで50%RHの室内で容量260ccの瓶に投入し、蓋をした。この瓶を23°Cの恒温槽で保管し、一定期間経過後の瓶内の酸素濃度を測定することによって、酸素吸収性組成物の酸素吸収速度を測定した。測定結果を図2に示す。なお、EVOHのみからなるシートは、試験期間中ほとんど酸素吸収を示さなかつた。

21

【実施例4】

【0102】

実施例4では、酸素吸収剤について、酸素吸収に伴う臭気の発生を評価した。実施例4では、IP三量体、式(2)および(3)で表されるアセタール化合物の混合物について評価を行った。また、比較例として、ポリブタジエン、およびリノレン酸を用いて同様の評価を行った。

30

【0103】

IP三量体を含む酸素吸収剤およびポリブタジエンを含む酸素吸収剤は、実施例1と同じ方法で作製した。アセタール化合物の混合物を含む酸素吸収剤は、実施例2と同じ方法で作製した。リノレン酸を含む酸素吸収剤は、実施例1と同じ方法で作製した。

31

【0104】

ポリブタジエンおよびIP三量体を用いた酸素吸収剤については、瓶に投入して60度で11日間保管し、臭気の発生の有無を評価した。また、アセタール化合物の混合物およびリノレン酸を用いた酸素吸収剤については、瓶に投入して23°Cで14日間保管し、臭気の発生の有無を評価した。その結果、IP三量体およびアセタール化合物を用いた酸素吸収剤は、ほとんど臭気がなかった。一方、ポリブタジエンを用いた酸素吸収剤では、原料由来の特異臭と酸化劣化によるコゲ臭がした。また、リノレン酸を用いた酸素吸収剤では、激しい魚臭がした。

40

【0105】

以上、本発明について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されず、本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用できる。

【産業上の利用可能性】

【0106】

本発明は、酸素吸収剤、酸素吸収性組成物、およびそれらを用いた包装材に適用できる

50

。特に、酸素による劣化の影響が大きい物品、たとえば、食品、医薬、医療器材、機械部品、衣料等の包装材として好適に用いられる。

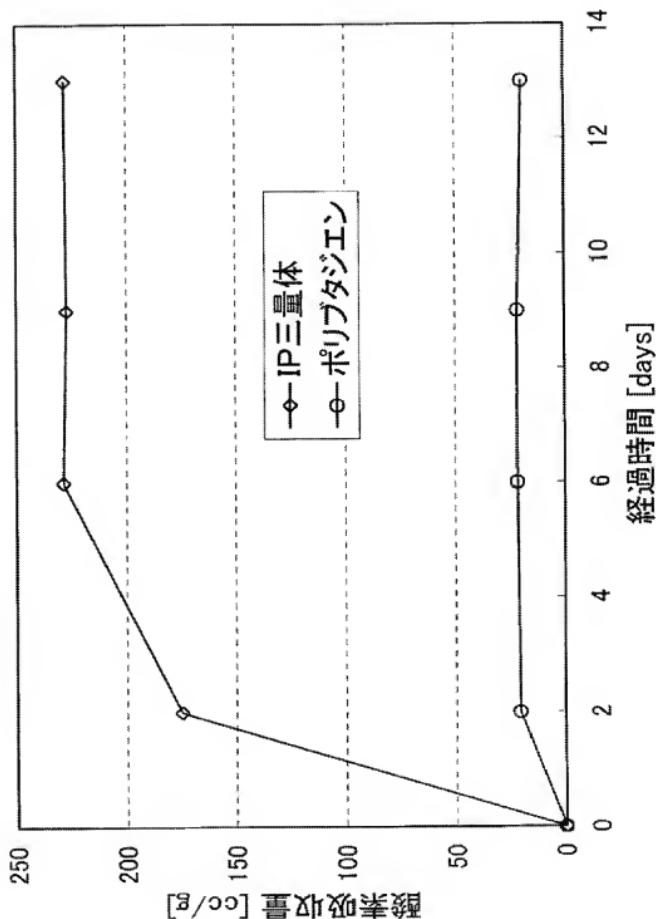
【図面の簡単な説明】

【0107】

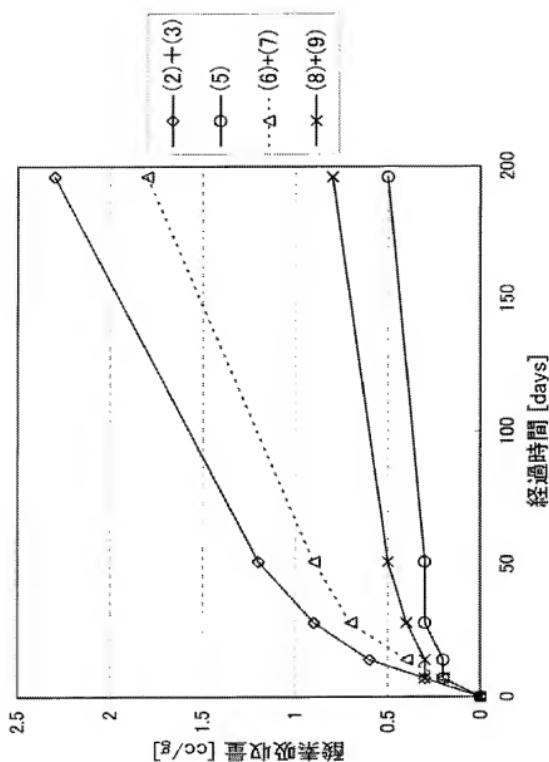
【図1】本発明の酸素吸収剤および比較例の酸素吸収剤について酸素吸収能の一例を示すグラフである。

【図2】本発明の酸素吸収剤組成物を含むシートについて酸素吸収能の一例を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 知行
岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 岩崎 秀治
岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内

Fターム(参考) 3E067 AB01 AB49 AB71 AB81 BB14A BB25A CA04 CA30 FC01 GB13
GD01 GD02
3E086 AD01 AD04 BA04 BA13 BA15 BA33 BA35 BB02 BB05 DA08
4B021 LA17 MC04 MK16
4G066 AB02B AB05B AB06B AB23D AC13C BA50 CA37 DA03 FA07

PAT-NO: JP02005230756A
**DOCUMENT-
IDENTIFIER:** JP 2005230756 A
TITLE: OXYGEN ABSORBENT,
OXYGEN-ABSORPTIVE
COMPOSITION USING
THE SAME AND
PACKAGING MATERIAL
PUBN-DATE: September 2, 2005

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TSUJI, YOSHIHISA	N/A
KOTANI, YOSHIE	N/A
WATANABE, TOMOYUKI	N/A
IWASAKI, HIDEJI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KURARAY CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2004045673

APPL-DATE: February 23, 2004

INT-CL (IPC): B01J020/22 , A23L003/3436 ,
B65D065/40 , B65D081/26

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an oxygen absorbent which is dispersed easily in a resin and hardly emits a bad smell when the oxygen adsorbent adsorbs oxygen and to obtain a resin composition using the oxygen absorbent.

SOLUTION: The oxygen absorbent contains an organic compound having an alicyclic structure containing an unsaturated bond and $\leq 3,000$ molecular weight and an oxygen absorption promoting agent. The oxygen-absorptive composition contains a resin, an organic compound dispersed in the resin and the oxygen absorption promoting agent. The organic compound dispersed in the resin has the alicyclic structure containing the unsaturated bond and $\leq 3,000$ molecular weight.

COPYRIGHT: (C)2005,JPO&NCIPI